

L3 ANSWER 1 OF 1 CA COPYRIGHT 2003 ACS
AN 123:171437 CA
TI Fire-resistant styrenic polymer compositions
IN Watanabe, Atsushi; Higano, Masanori
PA Denki Kagaku Kogyo Kk, Japan
SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 7 pp.
CODEN: JKXXAF

DT Patent
LA Japanese

IC ICM C08L025-00

ICS C08K005-49; C08L025-18; C08L051-04; C09K021-14
CC 37-6 (Plastics Manufacture and Processing)
Section cross-reference(s): 35

FAN.CNT 1

PATENT NO.

KIND DATE

APPLICATION NO. DATE

PI JP 07033929

A2 19950203

JP 1993-178733

19930720 <--

PRAI JP 1993-178733

19930720

AB Title compns., useful for molding industrial parts, comprise (A) copolymers composed of (1) arom. vinyl compds. selected from styrene, .alpha.-methylstyrene, ring-halogenated styrenes, (2) arom. vinyl compds. contg. OH in the ring, and optionally (3) .gtoreq.1 monomer selected from cyano-contg. vinyl compds., (meth)acrylate esters, unsatd. carboxylic acid

anhydrides, and maleimides and/or (4) rubber and (B) P compds. The component (A) may be a blend of (1)-(3) copolymers, (1)-(3)-rubber graft copolymers, and (2) polymers and the compns. may contain other thermoplastic resins and/or org. N compds. Thus, a mixt. of acrylonitrile-p-hydroxystyrene-styrene copolymer 60, ABS 40, and tri-Ph phosphate 15 parts was injection-molded to give a specimen with 0 index 39.

ST hydroxystyrene copolymer phosphorus fire resistance
IT Plastics

RL: PRP (Properties); TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses)

(blends of ABS and hydroxystyrene homopolymers and SAN contg. phosphorus compds. for fire resistance)

IT Fireproofing agents

(phosphorus compds. and org. nitrogen compds. for styrenic polymer compns.)

IT Plastics

RL: POF (Polymer in formulation); PRP (Properties); TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses)
(thermo-, blends with hydroxystyrene copolymers; contg. phosphorus compds. for fire resistance)

IT 24979-70-2, Maruka Lyncur M

RL: POF (Polymer in formulation); PRP (Properties); TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses)
(blends with ABS and SAN; contg. phosphorus compds. for fire resistance)

IT 24936-68-3, Panlite L 1250, properties

RL: POF (Polymer in formulation); PRP (Properties); TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses)
(blends with ABS and hydroxystyrene copolymers and SAN; contg. phosphorus compds. for fire resistance)

IT 9003-54-7P, Acrylonitrile-styrene copolymer

RL: IMF (Industrial manufacture); POF (Polymer in formulation); PRP (Properties); TEM (Technical or engineered material use); PREP

- (blends with hydroxystyrene homopolymers and ABS; contg. phosphorus compds. for fire resistance)
- IT 106677-58-1P, Acrylonitrile-butadiene-styrene graft copolymer
RL: IMF (Industrial manufacture); POF (Polymer in formulation); PRP (Properties); TEM (Technical or engineered material use); PREP (Preparation); USES (Uses)
(blends with hydroxystyrene homopolymers and SAN; contg. phosphorus compds. for fire resistance)
- IT 87780-95-8P, Acrylonitrile-p-hydroxystyrene-styrene copolymer
167684-10-8P
RL: IMF (Industrial manufacture); PRP (Properties); TEM (Technical or engineered material use); PREP (Preparation); USES (Uses)
(contg. phosphorus compds. for fire resistance)
- IT 115-86-6, Triphenyl phosphate
RL: MOA (Modifier or additive use); USES (Uses)
(fireproofing agent for styrenic polymer compns.)
- IT 37640-57-6, Melamine cyanurate
RL: MOA (Modifier or additive use); USES (Uses)
(mixts. with phosphorus compds.; fireproofing agents for styrenic polymer compns.)

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-033929

(43)Date of publication of application : 03.02.1995

(51)Int.Cl.

C08L 25/00

C08K 5/49

C08L 25/18

C08L 51/04

C09K 21/14

(21)Application number : 05-178733

(71)Applicant : DENKI KAGAKU KOGYO KK

(22)Date of filing : 20.07.1993

(72)Inventor : WATANABE ATSUSHI
HIGANO MASANORI

(54) FLAME-RETARDANT RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a resin compsn. which has an excellent flame-retardance and is suitably used in applications such as electronic and electric appliances and office automation apparatuses and as the material of various parts.

CONSTITUTION: The compsn. comprises (A) a copolymer which is made from at least one arom. vinyl monomer selected from the group consisting of styrene, α-methylstyrene, and a ring-halogenated styrene, a ring-hydroxylated arom. vinyl compd., and if necessary at least one monomer selected from the group consisting of vinyl cyanide, a (meth)acrylic ester, an unsatd. carboxylic acid anhydride, and a maleimide monomer and/or a rubbery polymer and (B) a phosphorus compd.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

NOTICES

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The flame-retardant-resin constituent characterized by containing (following A) and the following (B) component as an indispensable component.

(A) The copolymer which uses as an indispensable component a kind of aromatic vinyl [at least] system monomer chosen from component ** styrene, an alpha methyl styrene, and nucleus halogenation styrene, and ** nucleus hydroxy substitution aromatic vinyl, and is further chosen from ** vinylcyanide, an acrylic ester, a methacrylic ester, an unsaturation carvone acid-anhydride system monomer, and a maleimide system monomer if needed and which contains a kind and/or ** gum polymer as a constituent at least.

(B) Component phosphorus compound.

[Claim 2] (A) 50 - 95 % of the weight at least of a kind of aromatic vinyl system monomers as which a component is chosen from ** styrene, an alpha methyl styrene, and nucleus halogenation styrene, A vinylcyanide, an acrylic ester, a methacrylic ester, an unsaturation carvone acid-anhydride system monomer, 5 - 80 % of the weight of and 50 - 5 % of the weight [of at least a kind of monomers chosen from a maleimide system monomer] copolymers, 50 - 95 % of the weight at least of and a kind of aromatic vinyl system monomers chosen from ** styrene, an alpha methyl styrene, and nucleus halogenation styrene, A vinylcyanide, an acrylic ester, a methacrylic ester, an unsaturation carvone acid-anhydride system monomer, At least and the 50 - 5 % of the weight [of a kind of monomers chosen from a maleimide system monomer] mixture 5 - 90 weight sections The flame-retardant-resin constituent according to claim 1 characterized by being the polymer blend which consists of 5 - 70 % of the weight of copolymers which carried out graft polymerization to the gum polymer 95 - 10 weight sections, and 5 - 30 % of the weight of polymers of ** nucleus hydroxy substitution aromatic vinyl.

[Claim 3] Furthermore, the flame-retardant-resin constituent containing organic nitrogen compounds according to claim 1 or 2.

[Claim 4] (A) The flame-retardant-resin constituent according to claim 1 characterized by containing 20 - 99 % of the weight of components, and 80 - 1 % of the weight of other thermoplastics.

[Translation done.]

NOTICES

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] this invention relates to a flame-retardant-resin constituent.

[0002]

[Description of the Prior Art] Since the styrene resin has the outstanding mechanical property and the outstanding molding processability, it is widely used for the automobile field, the OA-equipment field, an electron, an electric field, etc. On the other hand, the center [the use of OA equipment, home electronics, etc.], the request of flameproofing of the resin material to be used is strong, and in order to reply to these requests, development examination of many flameproofing additives is carried out in recent years. Conventionally, for flameproofing of a styrene resin, a halogen content compound etc. may mainly be used, and, in addition to those flameproofing additives, an antimony trioxide etc. may be further used together as a fire-resistant assistant.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] the effect of flameproofing is large when a halogen content compound is blended with a styrene resin as a flameproofing additive -- it has problems, such as making emergency activity or fire fighting difficult, or causing environmental pollution at the time of the outbreak of a fire, or incineration processing, since the matter of toxicity or detrimental nature is generated. For this reason, a halogen content compound is not contained at all, or development of a flame retardant resin with few amounts of a halogen system compound is desired.

[0004] As a method of solving such a problem, the method of blending a phosphorus compound, a nitrogen content compound, etc. with a styrene resin as a flameproofing additive is proposed. however, these compounds are inferior to a halogen content compound in the flameproofing effect, in order for the flameproofing effect over a styrene resin to acquire sufficient flameproofing effect low, a lot of phosphorus compounds and nitrogen content compounds must be used, consequently it has a fault -- the physical properties of a resin constituent are spoiled remarkably -- The place which this invention solves the trouble of these former and is made into the purpose is to offer the flame-retardant-resin constituent which has the outstanding fire retardancy.

[0005] This invention persons did not contain chlorine or a bromine, or as a result of the content's repeating research wholeheartedly with a few flameproofing additive to improve the fire retardancy of a styrene resin, they found out that the flameproofing effect which was excellent also with a phosphorus compound and nitrogen content compounds, such as a phosphoric ester, was discovered by using a specific styrene resin, and they reached this invention.

[0006]

[Means for Solving the Problem] That is, this invention should use the following (A) and (1) (B) component as an indispensable component. The flame-retardant-resin constituent characterized by containing, the (A) component, ** styrene, At least a kind of aromatic vinyl system monomer chosen from an alpha methyl styrene and nucleus halogenation styrene, And use ** nucleus hydroxy substitution aromatic vinyl as an indispensable component, and the need is accepted further. ** A vinylcyanide, an acrylic ester, a methacrylic ester, an unsaturation carvone acid-anhydride system monomer, And the copolymer and (B) phosphorus compound which are chosen from a maleimide system monomer and which contain a kind and/or ** gum polymer as a constituent at least, (2) 50 - 95 % of the weight at least of a kind of aromatic vinyl system monomers as which the (A) component is chosen from ** styrene, an alpha methyl styrene, and nucleus halogenation styrene, A vinylcyanide, an acrylic ester, a methacrylic ester, an unsaturation carvone acid-anhydride system monomer, 5 - 80 % of the weight of and 50 - 5 % of the weight [of at least a kind of monomers chosen from a maleimide system monomer] copolymers, 50 - 95 % of the weight at least of and a kind of aromatic vinyl system monomers chosen from ** styrene, an alpha methyl styrene, and nucleus halogenation styrene, A vinylcyanide, an acrylic ester, methacrylic-acid ester, an unsaturation carvone acid-anhydride system monomer, At least and the 50 - 5 % of the weight [of a kind of monomers chosen from a maleimide system monomer] mixture 5 - 90 weight sections 5 - 70 % of the weight of copolymers which carried out graft polymerization to the gum polymer 95 - 10 weight sections, And the flame-retardant-resin constituent given in (1) characterized by being the polymer blend which consists of 5 - 30 % of the weight of polymers of ** nucleus hydroxy substitution aromatic vinyl, (3) It is the flame-retardant-resin constituent (1) which contains organic nitrogen compounds further or a flame-retardant-resin constituent given in (2), 20 - 99 % of the weight of (4) and (A) components, other thermoplastics 80 - given in (1) which are characterized by containing 1 % of the weight. this invention is explained in detail below.

[0007] The resin of the (A) component used by this invention is thermoplastics which is further chosen from a vinylcyanide, an acrylic ester, a methacrylic ester, an unsaturation carvone acid-anhydride system monomer, and a maleimide system monomer if

needed with at least a kind of aromatic vinyl system monomer chosen from styrene, an alpha methyl styrene, and nucleus halogenation styrene, and a nucleus hydroxy substitution aromatic vinyl and which contains a kind as a monomer component at least. The aromatic vinyl system monomer used as a monomer of the (A) component of this invention is a kind of monomer chosen from styrene, an alpha methyl styrene, and nucleus halogenation styrene at least. As nucleus halogenation styrene, the nucleus halogenation aromatic vinyl monomer of 1-5 is mentioned for the number of nuclear-substitution halogens machines, such as a bromostyrene, dibromo styrene, TORIBUROMO styrene, chloro styrene, and dichloro styrene. Furthermore, what has a methyl group is mentioned to the alpha position of these nucleus halogenation aromatic vinyl monomers. Although it can be used independently, you may use these aromatic vinyl system monomers combining two or more sorts. Styrene, alpha methyl styrenes, and such mixture are preferably used in these.

[0008] As a nucleus hydroxy substitution aromatic vinyl, the number of o-hydroxy styrene, m-hydroxy styrene, p-hydroxy styrene, and nuclear-substitution hydroxy groups is mentioned for the nuclear-substitution hydroxy aromatic vinyl monomer of 2-5 etc. Although these nucleus hydroxy substitution aromatic vinyls can be used independently, you may use combining two or more sorts. o-hydroxy styrene, m-hydroxy styrene, p-hydroxy styrene, and two or more sorts of such mixture are preferably used in these. Acrylonitrile, a methacrylonitrile, etc. are mentioned as a vinylcyanide. Acrylonitrile is preferably used in these. As an acrylic ester and a methacrylic ester, a methyl acrylate, an ethyl acrylate, a methyl methacrylate, an ethyl methacrylate, etc. are mentioned. A methyl methacrylate is preferably used in these. A maleic anhydride etc. is mentioned as an unsaturation carvone acid-anhydride system monomer. As a maleimide system monomer, maleimide, N-methyl maleimide, N-ethylmaleimide, N-propylmaleimide, N-hexyl maleimide, N-cyclohexyl maleimide, N-phenyl maleimide, etc. are mentioned. N-phenyl maleimide is preferably used in these. A vinylcyanide, an acrylic ester, a methacrylic ester, an unsaturation carvone acid-anhydride system monomer, and the monomer chosen from a maleimide system monomer can also be used combining two or more sorts of different monomers.

[0009] (A) When reforming the copolymer of a component by the gum polymer, it is desirable to have 5% or more of rate of a graft. As a gum polymer used, a polybutadiene, a Butadiene Styrene, a butadiene-styrene block copolymer, a hydrogenation butadiene-styrene block copolymer, a Butadiene Acrylonitrile, acrylic rubber, an ethylene-propylene (diene component) copolymer, an isobutylene-isoprene copolymer, a styrene-isoprene block copolymer, a hydrogenation styrene-isoprene block copolymer, polyurethane system rubber, polyamide system rubber, silicone system rubber, etc. are mentioned. In this invention, a polybutadiene, a Butadiene Styrene, acrylic rubber, an ethylene-propylene (diene component) copolymer, silicone system rubber, etc. are used preferably.

[0010] It is the method of carrying out the polymerization of the monomer component to the bottom of existence of a ** gum polymer or un-existing, and obtaining a copolymer as a method of manufacturing the (A) component used for this invention, for example.

** How to carry out the polymerization of a part of monomer component to the bottom of existence of a gum polymer or un-existing, carry out the polymerization of the remaining monomer components separately, and blend these polymers.

** How to carry out the polymerization of the nucleus hydroxy substitution aromatic vinyl separately, carry out the polymerization of the remaining monomer components by the method of the above-mentioned ** or **, and blend these polymers.

** is mentioned. 50 - 95 % of the weight at least of a kind of aromatic vinyl system monomers chosen as the (A) component of this invention from ** styrene, an alpha methyl styrene, and nucleus halogenation styrene, A vinylcyanide, an acrylic ester, a methacrylic ester, an unsaturation carvone acid-anhydride system monomer, 5 - 80 % of the weight of and 50 - 5 % of the weight of at least a kind of monomers chosen from a maleimide system monomer] copolymers, 50 - 95 % of the weight at least of and a kind of aromatic vinyl system monomers chosen from ** styrene, an alpha methyl styrene, and nucleus halogenation styrene, The 50 - 5 % of the weight [of at least a kind of monomers chosen from a vinylcyanide, an acrylic ester, a methacrylic ester, an unsaturation carvone acid-anhydride system monomer, and a maleimide system monomer] mixture 5 - 90 weight sections. The polymer blend which consists of 5 - 70 % of the weight of copolymers which carried out graft polymerization to the gum polymer 95 - 10 weight sections, and 5 - 30 % of the weight of polymers of ** nucleus hydroxy substitution aromatic vinyl is used preferably. As a polymer blend used especially preferably, 5 - 50 % of the weight of graft copolymers which carried out the graft of the mixture of 5 - 50 % of the weight of styrene acrylonitrile copolymers, styrene, and acrylonitrile to the polybutadiene, and the polymer blend which consists of 5 - 30 % of the weight of p-hydroxy styrene homopolymers are mentioned.

[0011] (A) There are especially no restrictions in the polymerization method of the copolymer of a component, and they can use well-known methods, such as a bulk polymerization, solution polymerization, a suspension polymerization, and an emulsion polymerization, for it. (B) Although there will be especially no limit if it is the compound which has a phosphorus atom as a phosphorus compound of a component, the phosphorus compound which has one or more ester nature oxygen atoms preferably coupled directly with a phosphorus atom is mentioned. When these phosphorus compounds are illustrated, it is a phosphoric ester. Trimethyl phosphate, triethyl phosphate, tributyl phosphate, TORI (2-ethylhexyl) phosphate, tributoxyethyl phosphate, Trio rail phosphate, triphenyl phosphate, tricresyl phosphate, Trixylenyl phosphate, tris (isopropyl phenyl) phosphate, Tris (o-phenyl phenyl) phosphate, tris (p-phenyl phenyl) phosphate, Trinaphthyl phosphate, cresyl diphenyl phosphate, xylenyl diphenyl phosphate, Diphenyl (2-ethylhexyl) phosphate, JI (isopropyl phenyl) phenyl phosphate, o-phenyl phenyldicredylphosphate, dibutyl phosphate, Monobutyl phosphate, G 2-ethylhexyl phosphate, monoisodecylphosphate, 2-acryloyloxyethyl acid phosphate, 2-methacryloyloxy-ethyl acid phosphate, Phosphoric esters and these condensates, such as diphenyl-2-acryloyloxyethyl phosphate and diphenyl-2-methacryloyloxy-ethyl phosphate, Furthermore, tris (2, 3-dibromopropyl) phosphate, tris (2-chloro ethyl) phosphate, Tris (dichloro propyl) phosphate, tris (beta-chloropropyl) phosphate, ** halogen phosphoric esters, these condensates,

etc., such as tris (TORIBUROMO phenyl) phosphate, tris (dibromo phenyl) phosphate, tris (TORIBUROMO neopentyl) phosphate, and a halogenation phosphoric acid aryl, are mentioned.

[0012] As a phosphite, **, triphenyl phosphite, triethyl phosphite, tributyl phosphite, TORI (2-ethylhexyl) phosphite, TORIBUTOKISHI ethylphosphite, Trioethyl phosphite, triphenyl phosphite, tricresyl phosphite, TORIKISHIRE nil phosphite, tris (isopropyl phenyl) phosphite, Tris nonylphenyl phosphite, tris (o-phenyl phenyl) phosphite, Tris (p-phenyl phenyl) phosphite, TORINAFU chill phosphite, Cresyl diphenyl phosphite, xylenyl diphenyl phosphite, Diphenyl (2-ethylhexyl) phosphite, JI (isopropyl phenyl) phenyl phosphite, o-phenyl FENIRUJI cresyl phosphite, dibutyl phosphite, monobutyl phosphite, G 2-ethylhexyl phosphite, monochrome isodecyl phosphite, these condensates, etc. are mentioned. Moreover, as phosphorus compounds other than this, triphenyl phosphine oxide, tricresyl phosphine oxide, methane phosphonic acid diphenyl, a phenylphosphonic acid diethyl, etc. can be mentioned. One sort of these phosphorus compounds may be used, and two or more sorts can be combined and they can also be used.

[0013] The amount of these phosphorus compounds used is the range of 1 - 50 weight section to the resinous principle 100 weight section in the constituent of this invention, and is the range of 1 - 30 weight section preferably. In the case more than 50 weight sections, the thermal resistance of a resin is reduced remarkably, or the evil of volatile matter increasing at the time of injection molding, and polluting metal mold and a cast front face arises, and fire-resistant effect sufficient in the case of being fewer than 1 weight section is not acquired.

[0014] The constituent of this invention can contain organic nitrogen compounds further. Although there will be especially no limit if it is the organic compound which has a nitrogen atom as organic nitrogen compounds used by this invention, the organic compound which has triazine structure preferably is mentioned. If these organic nitrogen compounds are illustrated, a melamine, a cyanuric acid, a melamine SHIANU rate, MEREMU, a melon, acetoguanamine, benzoguanamine, melamine resin, etc. can be mentioned. Moreover, a urea, a dicyandiamide, guanidine, a urea resin, etc. can be mentioned as organic nitrogen compounds other than this. One sort of these organic nitrogen compounds may be used, and two or more sorts can be combined and they can also be used. In this invention, a melamine SHIANU rate is used especially preferably.

[0015] The amount of these organic nitrogen compounds used is the range of 1 - 50 weight section to the resinous principle 100 weight section in the constituent of this invention, and is the range of 1 - 30 weight section preferably. In the case more than 50 weight sections, the shock resistance of a resin is reduced remarkably, or the evil of volatile matter increasing at the time of injection molding, and polluting metal mold and a cast front face arises, and fire-resistant effect sufficient in the case of being fewer than 1 weight section is not acquired.

[0016] In this invention, other thermoplastics of the amount of the range which does not check fire retardancy can be blended. Specifically [the amount of the range which does not check fire retardancy here], the range of resin = 20 / 80 - 99 / 1 of resin/and others of the (A) component (weight ratio) is desirable still more desirable, and the ranges of the blending ratio of coal of the resin of the (A) component and other resins are 40 / 60 - 95 / 5 (weight ratio). (A) When the rate of the resin of others other than a component exceeds 80-fold quantitative ratio, properties, such as the fire retardancy of a flame-retardant-resin constituent, a mechanical property, and a thermal property, may be spoiled. As other thermoplastics, if it is thermoplastics, it can use effectively without a limit especially. If the typical thing in them is illustrated, it will be a polystyrene system resin (PS). HIPS, an acrylonitrile styrene resin (SAN), an acrylonitrile styrene-butadiene-rubber system resin (ABS), A methyl-methacrylate styrene-butadiene-rubber system resin (MBS), a polyester system resin (PBT, PET), and a polycarbonate system resin (PC) are made into the start. Polyethylene, polypropylene (denaturation), an ethylene (denaturation) propylene copolymerization resin, (Denaturation) A polyphenylene ether, a polyamide system resin, a polyacetal, a polymethyl methacrylate, Styrene / maleic-anhydride copolymerization resin, styrene / N-phenyl maleimide / maleic-anhydride copolymerization resin, Styrene / N-phenyl maleimide / acrylonitrile copolymerization resin, styrene / N-phenyl maleimide copolymerization resin, etc. are mentioned, and these resins can also be used combining two or more sorts.

[0017] In addition to a phosphorus compound and organic nitrogen compounds, other flameproofing additives can also be used for the flame-retardant-resin constituent of this invention. although there is no limit and flameproofing additives, such as red phosphorus, a halogen content compound, an antimony compound, a metallic oxide, a metal hydroxide, thermal-expansion nature graphite, and phenol resin, can be used as other flameproofing additives if it usually has the flameproofing effect especially, red phosphorus, phenol resin, etc. are used preferably

[0018] It is not desirable that the melting resin lit at the time of combustion of a resin trickles. To the purpose which prevents dropping of such a resin, acting effectively is known and, as for each of silicone and fluorine system resins, this invention can also use these because of prevention of a resin under **.

[0019] The silicone used by this invention is in the molecular structure in principle. [Formula 1]

- (S i - O) n -

If it has a skeleton, there will be especially no limit. Instantiation of the silicone used by this invention mentions poly dimethylsiloxane, a poly methylphenyl siloxane, amino denaturation silicone, mercapto denaturation silicone, epoxy denaturation silicone, etc. One sort of these may be used, and two or more sorts may be combined and they may be used. Furthermore, these silicone can use the wide range thing of 100 molecular weight - a-1 million number, and the gestalt may be what things, such as

the shape of the shape of the shape of the shape of oil, and a varnish, and gum, and a resin.

[0020] Instantiation of the fluorine system resin used by this invention mentions a polytetrafluoroethylene and tetrafluoroethylene-6 fluoride [propylene] copolymer, a tetrafluoroethylene-perfluoroalkylvinyl ether copolymer, a tetrafluoroethylene-ethylene copolymer, poly 3 fluoride-salt-ized ethylene, a polyvinylidene fluoride, etc. One sort of these may be used, and two or more sorts may be combined and they may be used. the gestalt of a fluorine system resin -- the shape of the shape of an emulsion, the letter of suspension, and a microfibril, powder, and granular ** -- you may be what thing

[0021] The amount of the silicone and/or the fluorine system resin which are used by this invention is the range of 0 - 5 weight section to the resinous principle 100 weight section. When the amount of silicone and/or a fluorine system resin exceeds 5 weight sections, the blended resin constituent may produce poor phenomena, such as poor appearance of mold goods, and an increase in melt viscosity.

[0022] There is no limit special to the mixed method of a resin and a flameproofing additive, and if it is the means which can mix these uniformly, it can adopt any means. For example, mixture by various kinds of machines for mixture, such as an extruder, a Henschel type mixer, a Banbury mixer, a kneader, and a heating roller, kneading, etc. can adopt suitably.

[0023] Under the present circumstances, various fillers, additives, etc. of an amount which the effect discovers in the range which does not check fire retardancy if needed can be blended. Them. Instantiation mentions additives, such as fillers, such as fibrous fillers, such as a glass fiber, asbestos, a carbon fiber, aromatic-polyamide fiber, potassium-titanate whisker fiber, a metal fiber, ceramic fiber, and boron whisker fiber, a mica, a silica, talc, clay, a calcium carbonate, a glass bead, a glass balloon, and glass flakes, a release agent, lubricant and a plasticizer, an ultraviolet ray absorbent, a light stabilizer, an antioxidant, a heat-resistant stabilizer, an antioxidant, and a charge of a stain (face), etc. Furthermore, a part for the impact-strength improvement agent for raising the property of a polymer blend and compatible Chemicals etc. can be blended.

[0024]

[Example] Hereafter, although an example explains this invention still more concretely, this invention is not limited to these examples.

(A) Using the reactor equipped with the copolymer (a-1) agitator of a component, the cumene hydroperoxide was made into the polymerization initiator and the emulsion polymerization of the monomer mixture which consists of the styrene 40 weight section, the p-hydroxy styrene 34 weight section, and the acrylonitrile 26 weight section was carried out. It solidifies and dries [rinse, filter and] with magnesium sulfate, and the obtained polymer latex is a polymer (a-1). It obtained.

(A) Using the reactor equipped with the graft copolymer (a-2) agitator of a component, the cumene hydroperoxide was made into the polymerization initiator and the emulsion polymerization of the monomer mixture which consists of the styrene 36 weight section, the p-hydroxy styrene 20 weight section, and the acrylonitrile 24 weight section under existence of 20 weight sections by making a polybutadiene latex into a solid content was carried out. It solidifies and dried [rinsed, filtered and] with magnesium sulfate, and the obtained graft polymer latex obtained the polymer (a-2).

(A) The copolymer of a component (b-1)

Using the reactor equipped with the agitator, the cumene hydroperoxide was made into the polymerization initiator and the emulsion polymerization of the monomer mixture which consists of the styrene 74 weight section and the acrylonitrile 26 weight section was carried out. It solidifies and dried [rinsed, filtered and] with magnesium sulfate, and the obtained polymer latex obtained the polymer (b-1).

(A) The graft copolymer of a component (b-2)

By the same method as a graft copolymer (a-2), the polymer (b-2) was obtained from 50 weight sections, the styrene 35 weight section, and the acrylonitrile 15 weight section by making a polybutadiene latex into a solid content.

(A) The polymer of a component (c-1)

The mull Chinese quince car M of the p-hydroxy styrene homopolymer by Maruzen Petrochemical Co., Ltd. was used.

(A) Polymers other than a component (d-1)

The pan light L-1250 which is polycarbonate resin by Teijin Chemicals was used.

[0025] Each component examples 1-8 and given in the [examples 1-5 of comparison] table 1 was used by the blending ratio of coal given in front, the 30mmphi biaxial extruder (the Ikegai Corp. make, PCM-30) was used after mixture in the Henschel mixer, melting kneading extrusion was carried out at 220 degrees C, and it pelletized by the pelletizer. A combustion test piece is produced with injection molding from the obtained pellet, and it is JIS about the oxygen index (OI) of a resin constituent. K It measured according to 7201. The result is shown in Table 1.

[0026]

[Table 1]

	実 施 例					比 較 例							
	1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3	4	5
樹脂成分 (重量部)													
a-1	60	—	—	—	—	60	—	—	—	—	—	—	—
a-2	—	100	—	—	—	—	100	—	—	—	—	—	—
b-1	—	—	40	80	24	—	—	40	60	40	60	60	40
b-2	40	—	40	—	24	40	—	40	40	40	40	40	40
c-1	—	—	20	20	12	—	—	20	—	20	—	—	20
d-1	—	—	—	—	40	—	—	—	—	—	—	—	—
燐化合物 (重量部)													
TPP	15	15	15	15	15	15	15	15	—	—	15	—	—
有機窒素化合物 (重量部)													
M	—	—	—	—	—	10	10	10	—	—	—	10	10
難燃性													
OI	39	38	40	39	40	44	44	45	18	19	20	19	20

[0027] In addition, the sign in Table 1 is as follows.

TPP : triphenyl phosphate (Large 8 Chemical-industry place TPP),

M : melamine SHIANU rate (MC[by Nissan Chemical Industries, Ltd.]- 440)

OI : oxygen index (based on JIS K7201) .

[0028]

[Effect of the Invention] According to this invention, the flame-retardant-resin constituent which has the outstanding fire retardancy is offered, and it can be suitably used as a material of uses, such as an electron and an electric product, and OA equipment, and various parts.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J-P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-33929

(43) 公開日 平成7年(1995)2月3日

(51) Int. Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 25/00	LDW			
C 0 8 K 5/49	KGB			
C 0 8 L 25/18	LEK			
51/04	LKY			
C 0 9 K 21/14				

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平5-178733

(22) 出願日 平成5年(1993)7月20日

(71) 出願人 000003296

電気化学工業株式会社
東京都千代田区有楽町1丁目4番1号

(72) 発明者 渡辺 淳

東京都町田市旭町3丁目5番1号 電気化
学工業株式会社総合研究所内

(72) 発明者 日向野 正徳

東京都町田市旭町3丁目5番1号 電気化
学工業株式会社総合研究所内

(54) 【発明の名称】 難燃性樹脂組成物

(57) 【要約】

【構成】 次の(A)及び(B)成分を含有することを特徴とする難燃性樹脂組成物。(A) ①スチレン、 α -メチルスチレン、及び核ハロゲン置換スチレンから選択される少なくとも一種の芳香族ビニル系単量体、及び②核ヒドロキシ置換芳香族ビニルを必須成分とし、更に必要に応じて、③シアン化ビニル、(メタ)アクリル酸エステル、不飽和カルボン酸無水物系単量体、及びマレイミド系単量体から選択される少なくとも一種、及び/又は④ゴム質重合体を構成成分として含有する共重合体、(B) 燐化合物。

【効果】 本発明によれば、優れた難燃性を有する難燃性樹脂組成物が提供され、電子・電気製品、OA機器などの用途、各種部品の材料として好適に使用できる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 次の(A)及び(B)成分を必須成分として含有することを特徴とする難燃性樹脂組成物。

(A)成分

①スチレン、 α -メチルスチレン、及び核ハロゲン置換スチレンから選択される少なくとも一種の芳香族ビニル系単量体、及び

②核ヒドロキシ置換芳香族ビニルを必須成分とし、更に必要に応じて、

③シアン化ビニル、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、不飽和カルボン酸無水物系単量体、及びマレイミド系単量体から選択される少なくとも一種、及び/又は

④ゴム質重合体を構成成分として含有する共重合体。

(B)成分

燐化合物。

【請求項2】 (A)成分が、

①スチレン、 α -メチルスチレン、及び核ハロゲン置換スチレンから選択される少なくとも一種の芳香族ビニル系単量体50~95重量%と、シアン化ビニル、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、不飽和カルボン酸無水物系単量体、及びマレイミド系単量体から選択される少なくとも一種の単量体50~5重量%との共重合体5~80重量%、及び

②スチレン、 α -メチルスチレン、及び核ハロゲン置換スチレンから選択される少なくとも一種の芳香族ビニル系単量体50~95重量%と、シアン化ビニル、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、不飽和カルボン酸無水物系単量体、及びマレイミド系単量体から選択される少なくとも一種の単量体50~5重量%との混合物5~90重量部を、ゴム質重合体95~10重量部にグラフト重合させた共重合体5~70重量%、及び

③核ヒドロキシ置換芳香族ビニルの重合体5~30重量%からなるポリマーブレンドであることを特徴とする請求項1記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項3】 更に有機窒素化合物を含有する請求項1又は2記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項4】 (A)成分20~99重量%と、他の熱可塑性樹脂80~1重量%とを含有することを特徴とする請求項1記載の難燃性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は難燃性樹脂組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】スチレン系樹脂は優れた機械的特性、成型加工性を有していることから、自動車分野、OA機器分野、電子・電気分野等に広く利用されている。一方、近年、OA機器、家電製品等の用途を中心に、使用する樹脂材料の難燃化の要望が強く、これらの要望に答える

ために多数の難燃化添加剤が開発検討されている。従来、スチレン系樹脂の難燃化には、主にハロゲン含有化合物等が使用され、さらにそれらの難燃化添加剤に加えて三酸化アンチモン等が難燃助剤として併用されることもある。

【0003】

【発明が解決しようとする問題点】難燃化添加剤としてハロゲン含有化合物をスチレン系樹脂に配合した場合、難燃化の効果は大きい、火災発生時あるいは焼却処理時に、有毒性あるいは有害性の物質を発生する為、救急活動あるいは消火活動を困難にし、あるいは環境汚染を引き起こすなどの問題を有している。このためハロゲン含有化合物を全く含有しないか、或いはハロゲン系化合物の量が少ない難燃性樹脂の開発が望まれている。

【0004】このような問題を解決する方法として、難燃化添加剤として燐化合物及び窒素含有化合物等をスチレン系樹脂に配合する方法が提案されている。しかしこれらの化合物は、難燃化効果がハロゲン含有化合物に劣り、スチレン系樹脂に対する難燃化効果が低く、充分な難燃化効果を得るためには多量の燐化合物及び窒素含有化合物を使用しなければならず、その結果、樹脂組成物の物性が著しく損なわれる等の欠点を有している。本発明はこれら従来の問題点を解決するものであり、その目的とするところは、優れた難燃性を有する難燃性樹脂組成物を提供することにある。

【0005】本発明者らは、塩素或いは臭素を含有しないか、またはその含有量が少ない難燃化添加剤により、スチレン系樹脂の難燃性を改善するべく鋭意研究を重ねた結果、特定のスチレン系樹脂を用いることにより、燐酸エステル等の燐化合物及び窒素含有化合物によっても、優れた難燃化効果が発現することを見出し、本発明に到達した。

【0006】

【問題点を解決するための手段】即ち本発明は、(1)次の(A)及び(B)成分を必須成分として含有することを特徴とする難燃性樹脂組成物、(A)成分、①スチレン、 α -メチルスチレン、及び核ハロゲン置換スチレンから選択される少なくとも一種の芳香族ビニル系単量体、及び②核ヒドロキシ置換芳香族ビニルを必須成分とし、更に必要に応じて、③シアン化ビニル、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、不飽和カルボン酸無水物系単量体、及びマレイミド系単量体から選択される少なくとも一種、及び/又は④ゴム質重合体を構成成分として含有する共重合体及び(B)燐化合物、(2)

(A)成分が、①スチレン、 α -メチルスチレン、及び核ハロゲン置換スチレンから選択される少なくとも一種の芳香族ビニル系単量体50~95重量%と、シアン化ビニル、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、不飽和カルボン酸無水物系単量体、及びマレイミド系単量体から選択される少なくとも一種の単量体50~5重

3

量%との共重合体5~80重量%、及び②スチレン、 α -メチルスチレン、及び核ハロゲン置換スチレンから選択される少なくとも一種の芳香族ビニル系単量体50~95重量%と、シアン化ビニル、アクリル酸エステル、メタアクリル酸エステル、不飽和カルボン酸無水物系単量体、及びマレイミド系単量体から選択される少なくとも一種の単量体50~5重量%との混合物5~90重量部を、ゴム質重合体95~10重量部にグラフト重合させた共重合体5~70重量%、及び③核ヒドロキシ置換芳香族ビニルの重合体5~30重量%からなるポリマーブレンドであることを特徴とする(1)記載の難燃性樹脂組成物、(3)更に有機窒素化合物を含有する(1)又は(2)記載の難燃性樹脂組成物、(4)(A)成分2.0~99重量%と、他の熱可塑性樹脂80~1重量%とを含有することを特徴とする(1)記載の難燃性樹脂組成物である。以下に本発明について詳しく説明する。

【0007】本発明で用いられる(A)成分の樹脂は、スチレン、 α -メチルスチレン、及び核ハロゲン置換スチレンから選択される少なくとも一種の芳香族ビニル系単量体と核ヒドロキシ置換芳香族ビニルと、更に必要に応じて、シアン化ビニル、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、不飽和カルボン酸無水物系単量体、及びマレイミド系単量体から選択される少なくとも一種を単量体成分として含有する熱可塑性樹脂である。本発明の(A)成分の単量体として用いられる芳香族ビニル系単量体は、スチレン、 α -メチルスチレン、及び核ハロゲン置換スチレンから選択される少なくとも一種の単量体である。核ハロゲン置換スチレンとしては、プロモスチレン、ジプロモスチレン、トリプロモスチレン、クロロスチレン、ジクロロスチレン等、核置換ハロゲン基の数が1~5の核ハロゲン置換芳香族ビニル単量体が挙げられる。さらには、これらの核ハロゲン置換芳香族ビニル単量体の α 位にメチル基を有するものも挙げられる。これらの芳香族ビニル系単量体は単独で使用できるが、2種以上を組み合わせて用いてもよい。これらの中で好ましくは、スチレン、 α -メチルスチレン及びこれらの混合物が用いられる。

【0008】核ヒドロキシ置換芳香族ビニルとしては、*o*-ヒドロキシスチレン、*m*-ヒドロキシスチレン、*p*-ヒドロキシスチレン、核置換ヒドロキシ基の数が2~5の核置換ヒドロキシ芳香族ビニル単量体等が挙げられる。これらの核ヒドロキシ置換芳香族ビニルは単独で使用できるが、2種以上を組み合わせて用いてもよい。これらの中で好ましくは、*o*-ヒドロキシスチレン、*m*-ヒドロキシスチレン、*p*-ヒドロキシスチレン及びこれらの2種以上の混合物が用いられる。シアン化ビニルとしては、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等が挙げられる。これらの中で好ましくは、アクリロニトリルが用いられる。アクリル酸エステル、メタクリル酸エステルとしては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、

4

メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル等が挙げられる。これらの中で好ましくはメタクリル酸メチルが用いられる。不飽和カルボン酸無水物系単量体としては、無水マレイン酸等が挙げられる。マレイミド系単量体としては、マレイミド、*N*-メチルマレイミド、*N*-エチルマレイミド、*N*-プロピルマレイミド、*N*-ヘキシルマレイミド、*N*-シクロヘキシルマレイミド、*N*-フェニルマレイミド等が挙げられる。これらの中で好ましくは*N*-フェニルマレイミドが用いられる。シアン化ビニル、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、不飽和カルボン酸無水物系単量体、及びマレイミド系単量体から選択される単量体は、2種以上の異なる単量体を組み合わせることもできる。

【0009】(A)成分の共重合体をゴム質重合体で改質する場合には、5%以上のグラフト率を有することが望ましい。用いられるゴム質重合体としては、ポリブタジエン、ブタジエン-スチレン共重合体、ブタジエン-スチレンブロック共重合体、水素添加ブタジエン-スチレンブロック共重合体、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体、アクリル系ゴム、エチレン-プロピレン(ジエン成分)共重合体、イソブチレン-イソプレン共重合体、スチレン-イソブレンブロック共重合体、水素添加スチレン-イソブレンブロック共重合体、ポリウレタン系ゴム、ポリアミド系ゴム、シリコン系ゴム等が挙げられる。本発明では好ましくは、ポリブタジエン、ブタジエン-スチレン共重合体、アクリル系ゴム、エチレン-プロピレン(ジエン成分)共重合体、シリコン系ゴム等が用いられる。

【0010】本発明に用いられる(A)成分を製造する方法としては、例えば、

① ゴム質重合体の存在下または不存在下に単量体成分を重合して共重合体を得る方法。

② ゴム質重合体の存在下または不存在下に単量体成分の一部を重合し、残りの単量体成分を別途に重合して、これらの重合体をブレンドする方法。

③ 核ヒドロキシ置換芳香族ビニルを別途に重合し、残りの単量体成分を上記①あるいは②の方法により重合して、これらの重合体をブレンドする方法。

等が挙げられる。本発明の(A)成分には、①スチレン、 α -メチルスチレン、及び核ハロゲン置換スチレンから選択される少なくとも一種の芳香族ビニル系単量体50~95重量%と、シアン化ビニル、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、不飽和カルボン酸無水物系単量体、及びマレイミド系単量体から選択される少なくとも一種の単量体50~5重量%との共重合体5~80重量%、及び②スチレン、 α -メチルスチレン、及び核ハロゲン置換スチレンから選択される少なくとも一種の芳香族ビニル系単量体50~95重量%と、シアン化ビニル、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、不飽和カルボン酸無水物系単量体、及びマレイミド系単

5

量体から選択される少なくとも一種の単量体50〜5重量%との混合物5〜90重量部を、ゴム質重合体95〜10重量部にグラフト重合させた共重合体5〜70重量%、及び③核ヒドロキシ置換芳香族ビニルの重合体5〜30重量%からなるポリマーブレンドが好ましく用いられる。特に好ましく用いられるポリマーブレンドとしては、スチレン-アクリロニトリル共重合体5〜50重量%、及びスチレンとアクリロニトリルの混合物を、ポリブタジエンにグラフトさせたグラフト共重合体5〜50重量%、及びp-ヒドロキシスチレンホモポリマー5〜30重量%からなるポリマーブレンドが挙げられる。

【0011】(A)成分の共重合体の重合方法には、特に制約はなく塊状重合、溶液重合、懸濁重合、乳化重合などの公知の方法が使用できる。(B)成分の燐化合物としては、燐原子を有する化合物であれば特に制限はないが、好ましくは燐原子に直接結合するエステル性酸素原子を1つ以上有する燐化合物が挙げられる。これらの燐化合物を例示すると、燐酸エステルとしては、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリ(2-エチルヘキシル)ホスフェート、トリブトキシエチルホスフェート、トリオレイルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリキシレニルホスフェート、トリス(イソプロピルフェニル)ホスフェート、トリス(ο-フェニルフェニル)ホスフェート、トリス(p-フェニルフェニル)ホスフェート、トリナフチルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、キシレニルジフェニルホスフェート、ジフェニル(2-エチルヘキシル)ホスフェート、ジ(イソプロピルフェニル)フェニルホスフェート、ο-フェニルフェニルジクレジルホスフェート、ジブチルホスフェート、モノブチルホスフェート、ジ-2-エチルヘキシルホスフェート、モノイソデシルホスフェート、2-アクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート、2-メタクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート、ジフェニル-2-アクリロイルオキシエチルホスフェート、ジフェニル-2-メタクリロイルオキシエチルホスフェート等の燐酸エステル及びこれらの縮合物、さらに、トリス(2,3-ジプロモプロピル)ホスフェート、トリス(2-クロロエチル)ホスフェート、トリス(ジクロロプロピル)ホスフェート、トリス(β-クロロプロピル)ホスフェート、トリス(トリプロモフェニル)ホスフェート、トリス(ジプロモフェニル)ホスフェート、トリス(トリプロモネオペンチル)ホスフェート、ハロゲン置換燐酸アリール等の含ハロゲン燐酸エステル及びこれらの縮合物等が挙げられる。

【0012】亜燐酸エステルとしては、トリフェニルホスファイト、トリエチルホスファイト、トリブチルホスファイト、トリ(2-エチルヘキシル)ホスファイト、トリブトキシエチルホスファイト、トリオレイルホスフ

6

ァイト、トリフェニルホスファイト、トリクレジルホスファイト、トリキシレニルホスファイト、トリス(イソプロピルフェニル)ホスファイト、トリスノニルフェニルホスファイト、トリス(ο-フェニルフェニル)ホスファイト、トリス(p-フェニルフェニル)ホスファイト、トリナフチルホスファイト、クレジルジフェニルホスファイト、キシレニルジフェニルホスファイト、ジフェニル(2-エチルヘキシル)ホスファイト、ジ(イソプロピルフェニル)フェニルホスファイト、ο-フェニルフェニルジクレジルホスファイト、ジブチルホスファイト、モノブチルホスファイト、ジ-2-エチルヘキシルホスファイト、モノイソデシルホスファイト及びこれらの縮合物等が挙げられる。また、これ以外の燐化合物としては、トリフェニルホスフィンオキシド、トリクレジルホスフィンオキシド、メタンホスホン酸ジフェニル、フェニルホスホン酸ジエチル等を挙げることができる。これら燐化合物は1種のみ用いても良いし、2種以上組み合わせて用いることもできる。

【0013】これらの燐化合物の使用量は、本発明の組成物中の樹脂成分100重量部に対し、1〜50重量部の範囲であり、好ましくは1〜30重量部の範囲である。50重量部より多い場合では樹脂の耐熱性を著しく低下させたり、射出成形時に揮発分が増加し金型及び成型品表面を汚染する等の弊害が生じ、1重量部より少ない場合では十分な難燃効果が得られない。

【0014】本発明の組成物は、更に有機窒素化合物を含有することができる。本発明で用いられる有機窒素化合物としては、窒素原子を有する有機化合物であれば特に制限はないが、好ましくはトリアジン構造を有する有機化合物が挙げられる。これらの有機窒素化合物を例示すると、メラミン、シアヌル酸、メラミンシアヌレート、メレム、メロン、アセトグアナミン、ベンゾグアナミン、メラミン樹脂等を挙げることができる。また、これ以外の有機窒素化合物としては、尿素、ジシアンジアミド、グアニジン、ユリア樹脂等を挙げることができる。これら有機窒素化合物は1種のみ用いても良いし、2種以上組み合わせて用いることもできる。本発明では、特に好ましくはメラミンシアヌレートが使用される。

【0015】これらの有機窒素化合物の使用量は、本発明の組成物中の樹脂成分100重量部に対し、1〜50重量部の範囲であり、好ましくは1〜30重量部の範囲である。50重量部より多い場合では樹脂の耐衝撃性を著しく低下させたり、射出成形時に揮発分が増加し金型及び成型品表面を汚染する等の弊害が生じ、1重量部より少ない場合では十分な難燃効果が得られない。

【0016】本発明では、難燃性を阻害しない範囲の量の他の熱可塑性樹脂を配合できる。ここで難燃性を阻害しない範囲の量とは具体的には、(A)成分の樹脂とその他の樹脂との配合割合は(A)成分の樹脂/その他の

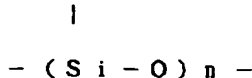
樹脂=20/80~99/1(重量比)の範囲が好ましく、更に好ましくは40/60~95/5(重量比)の範囲である。(A)成分以外のその他の樹脂の割合が80重量比を越えた場合には、難燃性樹脂組成物の難燃性、機械的性質、熱的性質等の特性が損なわれる場合がある。その他の熱可塑性樹脂としては、熱可塑性樹脂であれば特に制限なく有効に利用できる。それらの中の代表的なものを例示すれば、ポリスチレン系樹脂(PS、HIPS)、アクリロニトリル・スチレン系樹脂(SAN)、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン系樹脂(ABS)、メタクリル酸メチル・ブタジエン・スチレン系樹脂(MBS)、ポリエステル系樹脂(PBT、PET)、ポリカーボネート系樹脂(PC)をはじめとして、(変性)ポリエチレン、(変性)ポリプロピレン、(変性)エチレン・プロピレン共重合樹脂、ポリフェニレンエーテル、ポリアミド系樹脂、ポリアセタール、ポリメタクリル酸メチル、スチレン/無水マレイン酸共重合樹脂、スチレン/N-フェニルマレイミド/無水マレイン酸共重合樹脂、スチレン/N-フェニルマレイミド/アクリロニトリル共重合樹脂、スチレン/N-フェニルマレイミド共重合樹脂等が挙げられ、これらの樹脂は2種以上を組み合わせて使用することも可能である。

【0017】本発明の難燃性樹脂組成物には、燐化合物及び有機窒素化合物に加えその他の難燃化添加剤を用いることもできる。その他の難燃化添加剤としては、通常難燃化効果を有するものであれば特に制限はなく、赤燐、ハロゲン含有化合物、アンチモン化合物、金属酸化物、金属水酸化物、熱膨張性グラファイト、フェノール樹脂等の難燃化添加剤が使用できるが、好ましくは赤燐、フェノール樹脂等が用いられる。

【0018】樹脂の燃焼時に着火した溶融樹脂が滴下することは好ましくない。このような樹脂の滴下を防止する目的に対し、シリコン、フッ素系樹脂はいずれも有効に作用することが知られており、本発明でも樹脂の滴下防止のためにこれらを用いることができる。

【0019】本発明で用いられるシリコンは、原則としてその分子構造中に

【化1】



骨格を有するものであれば特に制限はない。本発明で用いられるシリコンを例示すると、ポリジメチルシロキサン、ポリメチルフェニルシロキサン、アミノ変性シリコン、メルカプト変性シリコン、エポキシ変性シリコン等が挙げられる。これらは1種のみ用いてもよいし、2種以上組み合わせて用いてもよい。さらに、これらのシリコンは、分子量数百~数百万の広範囲のもの

が使用でき、その形態はオイル状、ワニス状、ガム状、樹脂状等如何なるものであってもよい。

【0020】本発明で用いられるフッ素系樹脂を例示すると、ポリ四フッ化エチレン、四フッ化エチレン-六フッ化プロピレン共重合体、四フッ化エチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、四フッ化エチレン-エチレン共重合体、ポリ三フッ化塩化エチレン、ポリフッ化ビニリデン等が挙げられる。これらは1種のみ用いてもよいし、2種以上組み合わせて用いてもよい。フッ素系樹脂の形態は、エマルジョン状、懸濁状、マイクロフィブリル状、粉末状、粒状等如何なるものであってもよい。

【0021】本発明で用いられるシリコン及び/又はフッ素系樹脂の量は、樹脂成分100重量部に対し、0~5重量部の範囲である。シリコン及び/又はフッ素系樹脂の量が5重量部を越える場合は、配合した樹脂組成物が、成形品の外観不良、溶融粘度の増加などの不良現象を生ずる場合がある。

【0022】樹脂及び難燃化添加剤の混合方法には特別の制限はなく、これらを均一に混合できる手段であればいずれの手段をも採用できる。例えば、押出機、ヘンシェル型ミキサー、バンバリーミキサー、ニーダー、加熱ロールなど各種の混合用機械による混合、混練等が適宜採用できる。

【0023】この際、必要に応じて難燃性を阻害しない範囲でその効果が発現する量の種々の充填材や添加剤等を配合できる。それらを例示するとガラス繊維、アスベスト、炭素繊維、芳香族ポリアミド繊維、チタン酸カリウムウイスキー繊維、金属繊維、セラミックス繊維、ポリウイスキー繊維等の繊維状充填材、マイカ、シリカ、タルク、クレイ、炭酸カルシウム、ガラスビーズ、ガラスバルーン、ガラスフレーク等の充填材や、離型剤、滑剤、可塑剤、紫外線吸収剤、光安定剤、酸化防止剤、耐熱安定剤、老化防止剤、染(顔)料等の添加剤等が挙げられる。更にはポリマーブレンドの特性を向上させるための衝撃強度改良剤、相溶化成分等も配合することができる。

【0024】

【実施例】以下、本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例に限定されない。

(A)成分の共重合体(a-1)

攪拌機を備えた反応器を用い、スチレン40重量部、p-ヒドロキシスチレン34重量部、アクリロニトリル26重量部からなる単量体混合物をクメンハイドロパーオキサイドを重合開始剤とし乳化重合した。得られた重合体ラテックスは硫酸マグネシウムで凝固し、水洗、伊過、乾燥して重合体(a-1)を得た。

(A)成分のグラフト共重合体(a-2)

攪拌機を備えた反応器を用い、ポリブタジエンラテックスを固形分として20重量部の存在下で、スチレン36

重量部、p-ヒドロキシスチレン20重量部、アクリロニトリル24重量部からなる単量体混合物をクメンハイドロパーオキシドを重合開始剤とし乳化重合した。得られたグラフト重合体ラテックスは硫酸マグネシウムで凝固し、水洗、濾過、乾燥して重合体(a-2)を得た。

(A)成分の共重合体(b-1)

攪拌機を備えた反応器を用い、スチレン74重量部、アクリロニトリル26重量部からなる単量体混合物をクメンハイドロパーオキシドを重合開始剤とし乳化重合した。得られた重合体ラテックスは硫酸マグネシウムで凝固し、水洗、濾過、乾燥して重合体(b-1)を得た。

(A)成分のグラフト共重合体(b-2)

グラフト共重合体(a-2)と同様の方法で、ポリブタジエンラテックスを固形分として50重量部、スチレン35重量部、アクリロニトリル15重量部から重合体(b-2)を得た。

(A)成分の重合体(c-1)

丸善石油化学(株)製のp-ヒドロキシスチレンホモポリマーのマルカリンカーMを用いた。

(A)成分以外の重合体(d-1)

帝人化成(株)製のポリカーボネート樹脂であるバンライトL-1250を用いた。

【0025】[実施例1~8、比較例1~5]表1記載の各成分を表記載の配合割合で、ヘンシェルミキサーにて混合後、30mmφ2軸押出機(池貝鉄工社製、PCM-30)を使用し、220℃で熔融混練押出しし、ペレタイザーによりペレット化した。得られたペレットから射出成形にて燃焼テストピースを作製し、樹脂組成物の酸素指数(OI)をJIS K 7201に従い測定した。その結果を表1に示す。

【0026】

【表1】

11													
	実 施 例						比 較 例						
	1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3	4	5
樹脂成分 (重量部)													
a-1	60	—	—	—	—	60	—	—	—	—	—	—	—
a-2	—	100	—	—	—	—	100	—	—	—	—	—	—
b-1	—	—	40	80	24	—	—	40	60	40	60	60	40
b-2	40	—	40	—	24	40	—	40	40	40	40	40	40
c-1	—	—	20	20	12	—	—	20	20	20	—	—	20
d-1	—	—	—	—	40	—	—	—	—	—	—	—	—
硬化化合物 (重量部)													
TPP	15	15	15	15	15	15	15	15	—	—	15	—	—
有機窒素化合物 (重量部)													
M	—	—	—	—	—	10	10	10	—	—	—	10	10
難燃性													
OI	39	38	40	39	40	44	44	45	18	19	20	19	20
													12

【0027】なお、表1中の記号は以下の通りである。

TPP : 燐酸トリフェニル、(株)大八化学工業所製 TPP)

M : メラミンシアヌレート (日産化学工業(株)製 MC-440)

OI : 酸素指数 (JIS K 7201に準拠) *

* 【0028】

【発明の効果】本発明によれば、優れた難燃性を有する難燃性樹脂組成物が提供され、電子・電気製品、OA機器などの用途、各種部品の材料として好適に使用できる。